



D12

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/42	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/04665 (43) Date de publication internationale: 18 mars 1993 (18.03.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00820 (22) Date de dépôt international: 25 août 1992 (25.08.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/10730 29 août 1991 (29.08.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : FORESTIER, Serge [FR/FR]; 16, allée Ferdinand-Buisson, F-77410 Claye-Souilly (FR). HANSENNE, Isabelle [FR/FR]; 156-158, rue Legendre, F-75017 Paris (FR). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: FILTERING COSMETIC COMPOSITION CONTAINING A LIPOSOLUBLE FILTER POLYMER WITH HYDROCARBONATED STRUCTURE AND A FILTER SILICONE (54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE FILTRANTE CONTENANT UN POLYMERE FILTRE LIPOSOLUBLE A STRUCTURE HYDROCARBONEE ET UNE SILICONE FILTRE (57) Abstract The present invention relates to a filtering cosmetic composition containing, in a cosmetically acceptable carrier, at least one synthetic or natural liposoluble hydrocarbonated polymer bearing at least one UV absorbing group and at least one organopolysiloxane bearing at least one UV absorbing group, the weight ratio between the hydrocarbonated filter polymer and the filter organopolysiloxane being comprised between 0.1 and 5, and preferably between 0.2 and 2.5. Application to the protection of human epiderm and hair against ultraviolet radiation of wavelengths comprised between 280 and 400 nm. (57) Abrégé La présente invention concerne une composition cosmétique filtrante contenant, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un polymère hydrocarboné liposoluble synthétique ou naturel porteur d'au moins un groupement absorbant les UV et au moins un organopolysiloxane porteur d'au moins un groupement absorbant les UV, le rapport en poids entre le polymère filtre hydrocarboné et l'organopolysiloxane filtre étant compris entre 0,1 et 5, et de préférence entre 0,2 et 2,5. Application à la protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	MN	Mongolie
AU	Australie	FR	France	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NO	Norvège
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brésil	IE	Irlande	PT	Portugal
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CH	Suisse	KR	République de Corée	SE	Suède
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	République slovaque
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	SU	Union soviétique
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TD	Tchad
DE	Allemagne	MG	Madagascar	TC	Togo
DK	Danemark	ML	Mali	UA	Ukraine
ES	Espagne			US	Etats-Unis d'Amérique

Composition cosmétique filtrante contenant un polymère filtre
liposoluble à structure hydrocarbonée et une silicone filtre.

La présente invention a pour objet une composition cosmétique destinée à protéger les fibres kératiniques, et plus particulièrement la peau et les cheveux, contre les effets néfastes du rayonnement ultraviolet et contenant en association, un polymère hydrocarboné liposoluble filtrant les UV et un organopolysiloxane filtrant les UV.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connues sous la dénomination. d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, provoquant le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques.

Il est souhaitable que les compositions filtrant les UV présentent, outre un bon indice de protection dans l'UV-A et l'UV-B, de bonnes propriétés cosmétiques ainsi qu'une bonne rémanence à l'eau, c'est-à-dire une bonne stabilité de l'indice de protection au cours du temps, notamment après la douche ou la baignade.

L'indice de protection ou IP peut s'exprimer par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV.

On a déjà proposé des compositions cosmétiques protectrices de

l'épiderme humain, ou anti-solaires, renfermant des polymères filtres. On appellera "polymère filtre" un polymère hydrocarboné synthétique ou naturel porteur d'au moins un groupement absorbant les UV.

5 On a cependant constaté que ces compositions présentent des propriétés cosmétiques encore insuffisantes et forment sur la peau des films qui ne sont pas toujours souples et continus.

10 On a également déjà proposé l'utilisation d'organopolysiloxanes filtrant les UV ou "silicones filtres" dans des compositions cosmétiques protectrices de l'épiderme humain. On appellera "silicone filtre" une silicone renfermant au moins un groupement absorbant les UV. Ces compositions présentent de bonnes propriétés cosmétiques mais la demanderesse a constaté que leur rémanence à l'eau était généralement trop faible.

15 La demanderesse a découvert que l'association d'un polymère liposoluble et d'une silicone filtre permettait de remédier aux inconvénients des compositions de l'art antérieur.

20 L'association selon l'invention permet en effet de pallier aux insuffisances du polymère au niveau des propriétés cosmétiques et notamment au niveau de l'effet collant, de l'étalement et de la douceur sans toutefois, ce qui est surprenant, diminuer ses bonnes propriétés de rémanence.

Les compositions, selon l'invention, présentent donc des propriétés cosmétiques améliorées associées à une bonne rémanence à l'eau.

25 Il s'est avéré qu'en outre les compositions selon l'invention formaient un film protecteur continu et souple sur la peau.

30 L'invention a donc pour objet une composition cosmétique protectrice des fibres kératiniques et notamment de la peau et des cheveux, renfermant dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un polymère filtre hydrocarboné liposoluble et au moins un organopolysiloxane filtrant les UV, le rapport en poids entre le polymère filtre et la silicone filtre étant compris entre 0,1 et 5, et de préférence entre 0,2 et 2,5.

35 L'invention a également pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet au

moyen de ladite composition.

Les polymères filtres à chaîne hydrocarbonée liposolubles utilisés selon l'invention peuvent être

5 a) des polymères à structure polyéthylénique éventuellement substituée, de polyéthylèneimine, de chitine ou de chitosane, sur lesquels sont greffées des molécules absorbant le rayonnement ultra-violet par l'intermédiaire d'une fonction ester, amide, éther, thioéther, sulfonyle ou acyle,

10

b) des polymères résultant de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet ("monomères filtres") portant un groupement insaturé choisi parmi les radicaux : allyle, vinyle, acrylamide, méthacrylamide, vinyloxycarbonylméthyle, acrylamidoalkyle et notamment acrylamidométhyle, méthacrylamido-
15 alkyle, acrylamido(phényl)alkyle, méthacrylamido(phényl)alkyle, acryloxy, acryloxyalkyle et acryloxypolyoxyéthylène, avec éventuellement d'autres monomères insaturés.

20 A titre de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet, on peut citer les composés suivants :

- le benzylidène camphre et ses dérivés substitués sur le noyau benzénique
- l'isophtalylidène camphre et le téréphtalylidène camphre
25 éventuellement substitués sur le noyau benzénique
- l'acide cinnamique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alcoxy inférieurs et ses esters,
- l'acide salicylique et ses esters,
- l'acide benzoïque et ses esters,
- 30 - l'acide p-aminobenzoïque et ses dérivés alkylés sur le groupement amino et leurs esters
- les hydroxybenzophénones éventuellement substituées
- le dibenzoylméthane éventuellement substitué
- le benzotriazole et les 2-arylbenzotriazoles
- 35 - les 2 arylbenzimidazoles

FEUILLE DE REMPLACEMENT

- les 2-arylbenzofurannes
- les 2-arylbenzoxazoles
- les 2-arylindoles
- les mono- ou diphenylcyanoacrylates
- les absorbeurs de structure coumarinique.

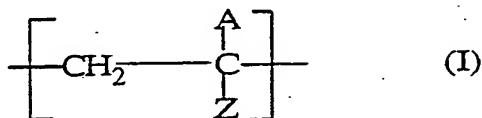
A titre de monomères insaturés copolymérisables avec les "monomères filtres", on peut citer :

les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique ou leurs esters, l'acrylamide et ses dérivés, le méthacrylamide et ses dérivés, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène, l' α -méthylstyrène, l'isoprène, le butadiène, l'éthylène, le propylène, les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les chlorures et fluorures de vinyle, le chlorure de vinylidène, la N-vinylpyrrolidone, la N-méthacryloyl D-glucosamine et les monoesters et diesters des acides maléique et fumarique.

Dans la présente invention, on entendra par "polymère liposoluble" un polymère insoluble dans l'eau à une concentration supérieure à 0,1% en poids à température ambiante et soluble ou dispersible dans une huile cosmétique telle que l'adipate d'isopropyle à une concentration d'au moins 1% en poids à température ambiante.

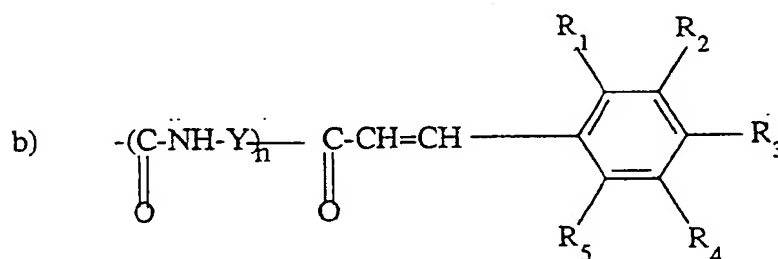
A titre de polymères filtres à chaîne hydrocarbonée liposolubles pouvant être utilisés selon l'invention, on peut citer à titre d'exemples :

1) les polymères comportant des motifs de formule (I)



dans laquelle
Z désigne :

a) - CONHCH₂X, A désignant un atome d'hydrogène et X désignant un groupement aromatique absorbeur d'UV, tels que ceux décrits dans les brevets français n° 2 597 336, 2 237 912, 2 359 857 et 2 596 400, dans lesquels X est de préférence choisi parmi les radicaux benzylidène camphre, éventuellement substitués en positions 3 et 4 par un radical alcoxy en C₁-C₁₂ ou par un radical méthylènedioxy, les radicaux 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole éventuellement substitués en position 5' par un radical méthyle ou tert.-octyle, le radical 4-méthoxy 4'-tert.-butyl-dibenzoylméthane, les radicaux 4-hydroxybenzophénone, 2-hydroxybenzophénone éventuellement substituée par un groupement méthoxy en position 4, les radicaux dérivés de 4-hydroxycoumarine et 7-hydroxycoumarine;



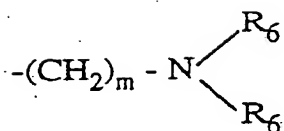
où n est 0 ou 1

lorsque n = 0, A représente un atome d'hydrogène;

lorsque n = 1, A représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical dialkylamino ou dialkylaminoalkyle de formule :

FEUILLE DE REMPLACEMENT



5

dans laquelle m est 1 à 3 et R₆ représente un radical méthyle ou éthyle, lesdits radicaux étant éventuellement quaternisés à l'aide d'un agent de quaternisation pris dans le groupe constitué par le chlorure de méthyle, le bromure de dodécyle, le sulfate de diméthyle et l'acide chloroacétique;

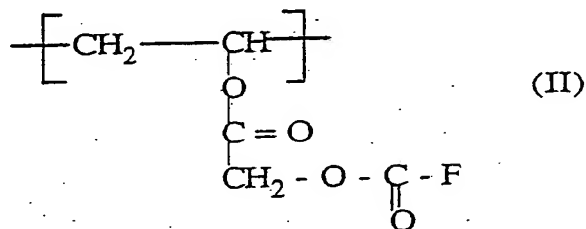
10

Y étant nul ou pouvant désigner -CH₂-, -CH(CH₃)-,

$\text{>CH-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$, $\text{>CH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, -C(CH₃)₂-CH₂-, -ces polymères étant décrits dans le brevet français n° 2 617 399;

15

2) les polymères dérivés d'acétate de vinyle comportant le motif de formule (II)



20

dans laquelle F représente un radical absorbeur d'UV, tels que ceux décrits dans les brevets français n° 2 197 023 et 2 359 856;

25

le groupement $\text{F-C}(=\text{O})\text{-O}$ étant choisi de préférence parmi les groupes

p-dialkyl(C₁-C₄)aminobenzoate, cinnamate éventuellement substitué par un méthoxy, salicylate, diphenylcyanoacrylate et flufénate ou 3'-trifluorométhyldiphénylamine 2-carboxylate;

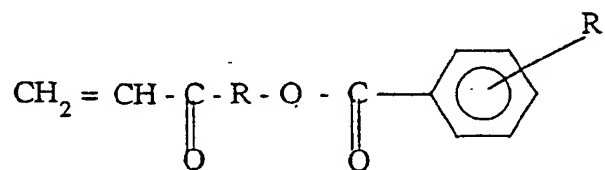
30

3) les copolymères de polyéthylèneimine de poids moléculaire compris entre 500 et 100 000 et de chlorure d'acide para dialkyl (C₁-C₄) aminobenzoïque tels que ceux décrits dans le brevet US 3 864 473;

FEUILLE DE REMPLACEMENT

4) les copolymères de monomères à insaturations éthyléniques et de dérivés d'acide 4-(N,N-diallylamino)benzoïque ou ses esters tels que ceux décrits dans le brevet US 3 795 733;

5) les produits de polymérisation des monomères de formule



dans laquelle

R désigne $-(\text{X})_n-\text{O}-$ ou $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-$,

X désignant un radical divalent alkylène, arylène, alkylarylène,
 $n = 1$ à 1000 ,

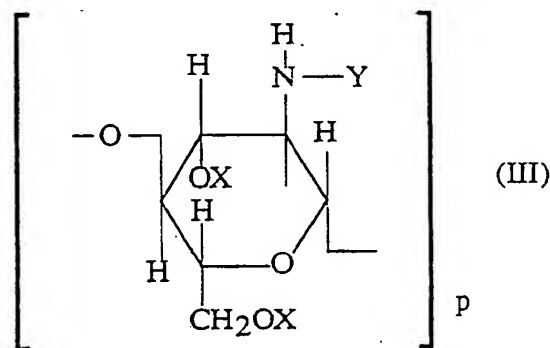
R' désigne OH, $\text{N}(\text{R}_1)_2$,

R_1 désigne H, alkyle, aryle, alkylaryle,

les radicaux alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone,

tels que ceux décrits par exemple dans le brevet WO 88/09783;

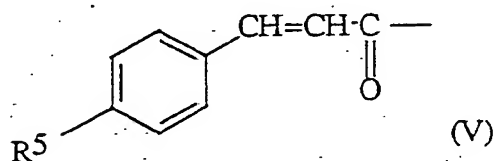
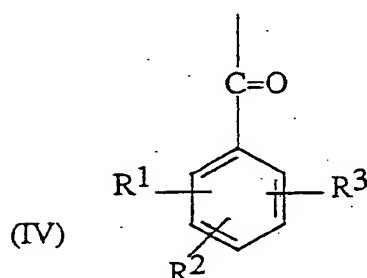
6) les polymères dérivés de chitine et de chitosane portant au moins un groupement absorbeur d'UV de formule :



FEUILLE DE REMPLACEMENT

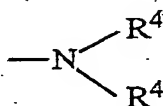
dans laquelle :

X et Y, indépendamment l'un de l'autre, désignent hydrogène, un radical benzoyle de formule (IV) ou un radical cinnamoyle de formule (V) et Y peut aussi désigner acétyle :

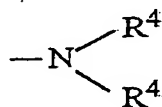


formules dans lesquelles :

R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, désignent hydrogène, alcoxy en C_1-C_4 , hydroxy ou



R^4 désignant hydrogène, alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_2-C_4 ou dihydroxyalkyle en C_2-C_4 sous réserve qu'au moins un des groupements R^1 , R^2 ou R^3 ne désigne pas hydrogène et qu'au plus un des groupements R^1 , R^2 ou R^3 désigne



FEUILLE DE REMPLACEMENT

R^5 désigne alcoxy en C_1-C_4

$p = 3 - 20\ 000$,

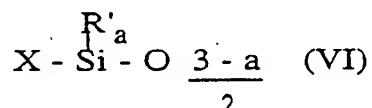
sous réserve que lorsque X désigne hydrogène, Y ne désigne ni hydrogène, ni acétyle;

5 de tels polymères sont décrits dans la demande de brevet allemand n° 3 912 122.

10 Les polymères filtres liposolubles à chaîne hydrocarbonée préférés selon l'invention sont les polyacrylamides à greffons X benzylidèncamphre ou 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole éventuellement substitués tels que définis ci-dessus en 1) a).

Les polymères filtres à chaîne siloxanique utilisés selon l'invention sont des diorganopolysiloxanes comportant dans leur molécule au moins une unité de formule :

15



20

dans laquelle

R' désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en C_1-C_{30} , un groupe hydrocarboné halogéné en C_1-C_8 ou un groupe triméthylsilyloxy;

$a = 1$ ou 2 ;

25

$X = -A-Y$

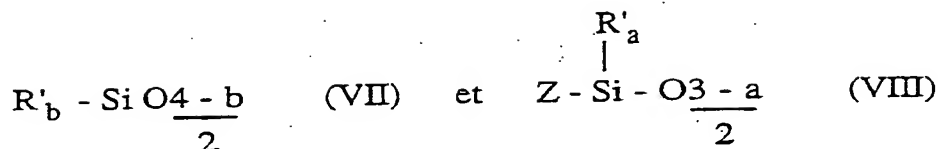
où A représente un radical divalent hydrocarboné aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfermant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène;

30

Y représente le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet.

En plus des unités de formule (VI) le diorganopolysiloxane peut comporter des unités de formules :

FEUILLE DE REMPLACEMENT



5

dans lesquelles R' et a ont la même signification que dans la formule (VI);

b est un nombre entier désignant 1, 2 ou 3;

10

Z = - O - Y, Y ayant la même signification que dans la formule (VI).

A titre de groupe hydrocarboné, on peut citer les radicaux alkyle en C₁-C₃₀, alcényle en C₂-C₃₀, cycloalkyle ou aromatique comme phényle ou tolyle.

15

A titre de groupe hydrocarboné halogéné, on peut citer le radical 3,3,3,-trifluoropropyle.

20

Dans le diorganopolysiloxane constitué de motifs (VI) et éventuellement (VII) et (VIII), au moins 40% en nombre des radicaux R' sont des radicaux méthyle. Le nombre total des unités (VI), (VII) et (VIII) est de préférence inférieur ou égal à 250 et est compris en particulier entre 2 et 50.

Y représente de préférence un reste :

- benzylidène camphre éventuellement substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxyle, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆;

25

- benzalmalonate de dialkyle en C₁-C₈, éventuellement substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆;

30

- 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole portant éventuellement sur l'un des noyaux aromatiques des substituants alkyle en C₁-C₈ ou alcényle en C₂-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy, amino ou tétraalkylpipéridyle;

- dibenzoylméthane portant éventuellement des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy;

35

- benzophénone portant éventuellement des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy;

FEUILLE DE REMPLACEMENT

- benzoate substitué par des radicaux hydroxy, alcoxy en C_1-C_6 , amino ou mono ou di(C_1-C_6 alkyl)amino;

- cinnamate portant éventuellement des substituants hydroxy, alkyle ou alcoxy en C_1-C_6 , amino ou mono ou di(C_1-C_6) alkylamino;

5 - bis - ou tris (phénylacrylate) éventuellement substitué par des radicaux hydroxy ou alcoxy en C_1-C_4 .

De tels polymères filtres à chaîne siloxanique sont décrits dans les demandes de brevet européen n° 0 335 777, 0 305 059, 0 392 882, 0 388 218, 0 392 883, 0 350 314, 0 383 655 et 0 389 337 et dans les
10 demandes de brevet français 2 550 787 et 2 657 351 et dans les brevets américains n° 4 696 969, 4 554 369, 4 545 980, 4 562 278, 3 513 184 et 4 859 759.

Les silicones filtres préférées pour être utilisées selon l'invention sont celles dans lesquelles le radical Y désigne un reste benzyldène
15 camphre, 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole ou cinnamate éventuellement substitué tel que défini ci-dessus.

Les compositions protectrices de l'épiderme humain selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'émulsions, de lotions, de gels, d'huiles, de bâtonnets solides, de dispersions vésiculaires ou
20 sous forme de compositions pour aérosol.

La concentration totale en polymère filtre et silicone filtre varie de 0,5 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

Elles peuvent contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés dans ce type de compositions tels que des épaississants, des
25 adoucissants, des humectants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des parfums, des huiles, des cires, des propulseurs, des colorants et/ou des pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la peau.

Comme solvant de solubilisation, on peut utiliser une huile, une
30 cire et de façon générale tout corps gras, un monoalcool ou un polyol inférieur, un benzoate d'alcools en $C_{12}-C_{15}$ ou leurs mélanges. Les monoalcools ou polyols plus particulièrement préférés sont l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, la glycérine et le sorbitol.

Une forme de réalisation de l'invention est une émulsion sous
35 forme de crème ou de lait protecteurs comprenant en plus du polymère

FEUILLE DE REMPLACEMENT

filtre et de la silicone filtre, des alcools gras, des esters d'acides gras, de la lanoline, des huiles ou cires naturelles ou synthétiques et des émulsionnants en présence d'eau.

5 Une autre forme de réalisation est constitué par des lotions huileuses à base d'huiles et cires naturelles ou synthétiques, de lanoline et d'esters d'acides gras, notamment de triglycérides d'acides gras, ou par des lotions oléoalcooliques à base d'un alcool inférieur tel que l'éthanol et d'un glycol tel que le propylèneglycol et/ou d'un polyol tel que la glycérine et d'huiles, de cires et d'esters d'acides gras
10 tels que les triglycérides d'acides gras.

La composition cosmétique de l'invention peut également être un gel alcoolique comprenant un ou plusieurs alcools ou polyols inférieurs tels que l'éthanol, le propylène glycol ou la glycérine et un épaississant tel que la silice. Les gels oléoalcooliques contiennent en
15 outre une huile ou une cire naturelle ou synthétique.

Les bâtonnets solides sont constitués de cires et d'huiles naturelles ou synthétiques, d'alcools gras, d'esters d'acides gras, de lanoline et autres corps gras.

Dans le cas où la composition se présente sous forme de dispersion vésiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non
20 ioniques, on la prépare selon des procédés connus, par exemple en faisant gonfler les lipides dans une solution aqueuse pour former des sphérules dispersées dans le milieu aqueux comme décrit dans l'article BANGHAM, STANDISH and WATKINS, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965)
25 ou dans les brevets FR 2 315 991 et 2 416 008.

Dans le cas d'une composition conditionnée en aérosol, on utilise les propulseurs classiques bien connus de l'état de la technique.

La présente invention vise également les compositions cosmétiques anti-solaires contenant au moins un polymère filtre et une
30 silicone filtre et pouvant contenir d'autres filtres UV-B et/ou UV-A.

Dans ce cas, la quantité totale de filtres présents dans la composition anti-solaire est comprise entre 0,5 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition anti-solaire.

Ces compositions anti-solaires se présentent sous les formes
35 indiquées ci-dessus pour les compositions protectrices de l'épiderme

humain.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est destinée à protéger des rayons UV les cheveux naturels ou sensibilisés, cette composition peut se présenter sous forme de shampoing, de lotion, de gel ou émulsion à rincer, à appliquer avant ou après le shampoing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente ou défrisage, de lotion ou gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de spray de coiffage, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux. Cette composition peut contenir divers adjuvants utilisés dans ce type de composition, tels que des agents tensio-actifs, des épaississants, des polymères, des adoucissants, des conservateurs, des stabilisateurs de mousse, des électrolytes, des solvants organiques, des huiles, des cires, des agents anti-gras, des colorants et/ou pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la chevelure ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine capillaire.

Dans ce cas la concentration totale en polymère filtre et en silicone filtre varie de 0,25 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition capillaire.

Cette composition capillaire peut également contenir d'autres filtres UV-B et/ou UV-A.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre les rayons UV consistant à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs ci-après.

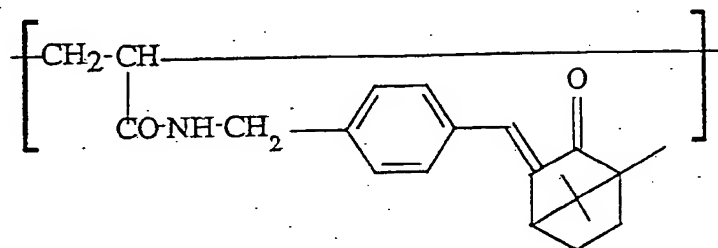
FEUILLE DE REMPLACEMENT

EXEMPLE 1

On prépare une émulsion antisolaire huile-dans-eau de composition suivante :

- 5 - Polyacrylamide à greffons benzylidèncamphre décrit dans l'exemple 1 du brevet français n° 2 597 336, constitué d'unités :

10



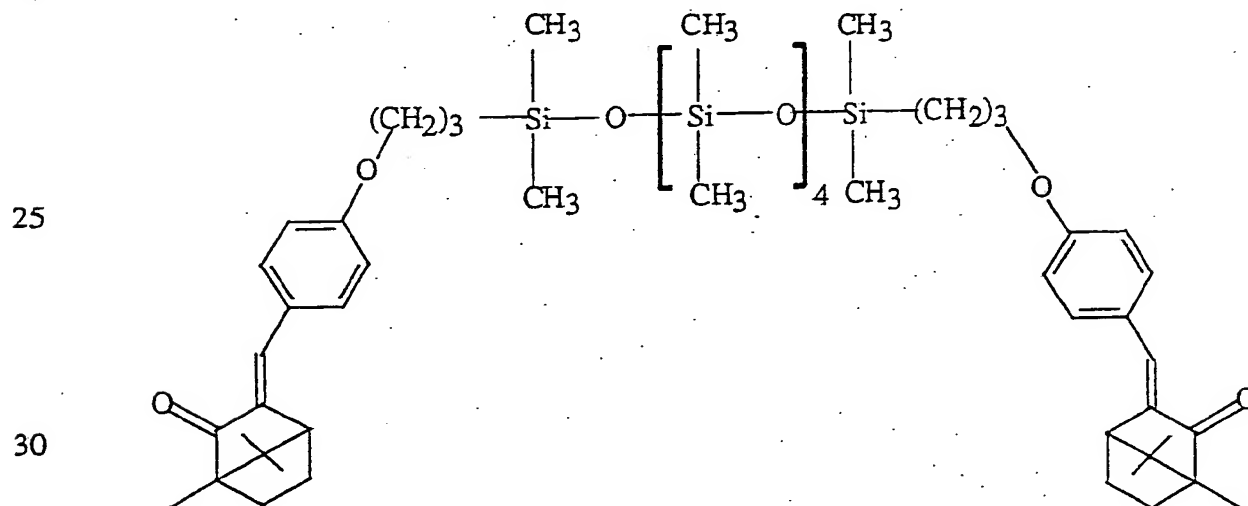
5 g

15

- Polydiméthylsiloxane à greffons 4'-triméthylèneoxy-3-benzylidèncamphre correspondant à la demande de brevet EP 0335 777, de formule :

5 g

20



30

FEUILLE DE REMPLACEMENT

- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la société HENKEL 7 g
- 5 - Mélange de mono et distéarate de glycérol non autoémulsionnable 2 g
- Benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination "FINSOLV TN" par la Société WITCO 15 g
- 10 - Polydiméthylsiloxane 1,5 g
- Alcool cétylique 1,5 g
- Glycérine 20- g
- Conservateurs, parfum qs
- Eau qsp 100 g
- 15

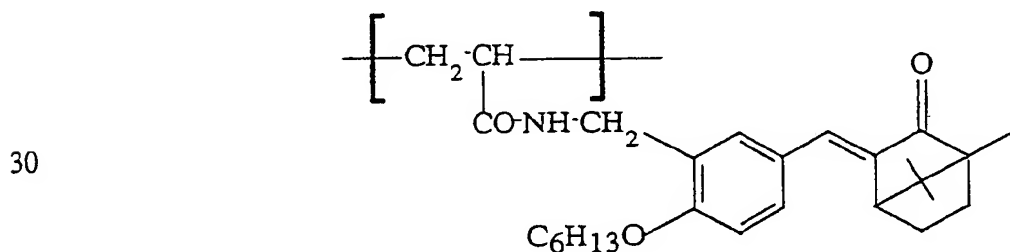
EXEMPLES 2 à 5

On prépare des émulsions en remplaçant dans l'émulsion de l'exemple 1 le polymère filtre et la silicone filtre par les composés suivants :

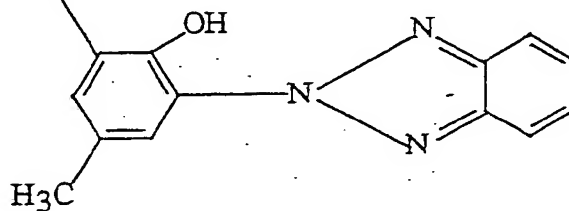
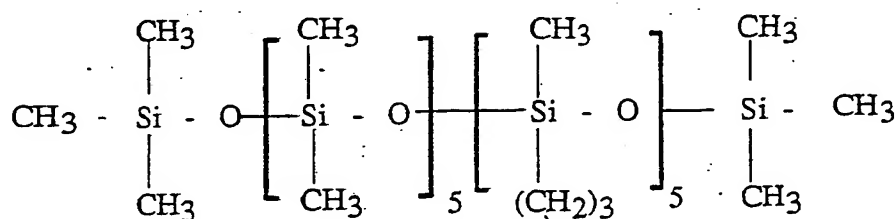
20

EXEMPLE 2

- Polyacrylamide à greffons 4-hexyloxybenzylidènecamphre dont la préparation est décrite dans l'exemple 5 du brevet français n° 2 596 400, constitué de motifs de formule : 5 g
- 25

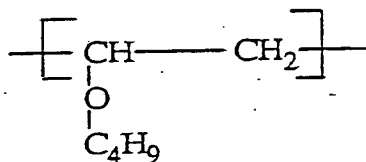


- Polydiméthylsiloxane à greffons 2-(3'-triméthylène-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole de l'exemple 1 de la demande EP-A 0 392 883, de formule : 5 g

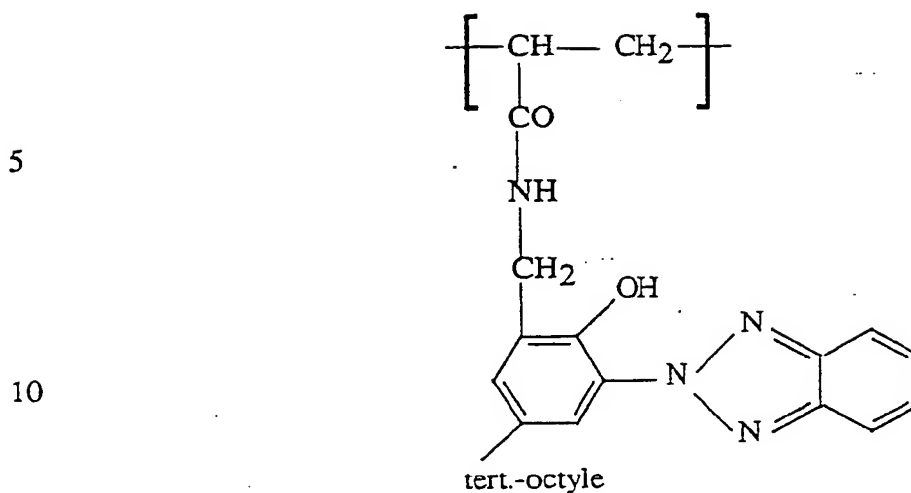


EXEMPLE 3

- Polymère filtre à greffons dérivés de benzotriazole comprenant 20% de motifs de formule :



et 80% de motifs de formule :

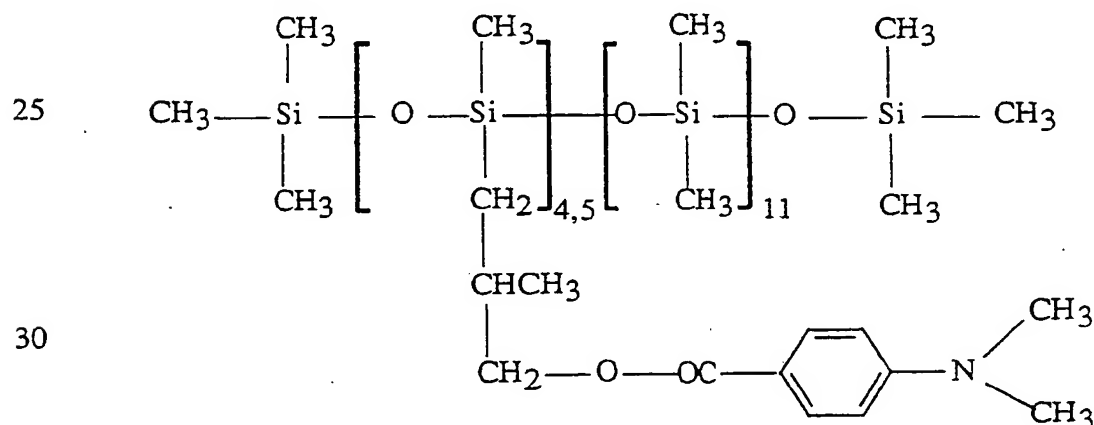


5 g

15 La masse moléculaire de ce polymère a été définie par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Microstyragel, éluant tétrahydrofurane, étalon polystyrène. Le sommet de la courbe de distribution des masses se situe à $M = 8\ 000$, 60% de la surface de la courbe étant comprise entre les masses 3 000 et 18 000.

20 - Polydiméthylsiloxane à greffons 2-méthyl
3-(4'-diméthylaminobenzoyloxy)propylène
de formule :

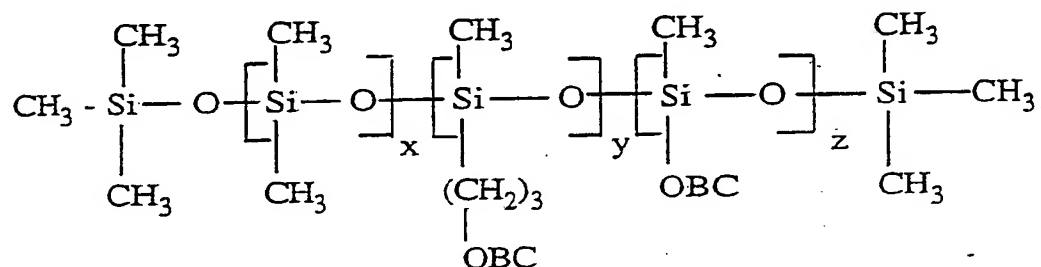
5 g



FEUILLE DE REMPLACEMENT

EXEMPLE 4

- Polyacrylamide filtre de l'exemple 1 5 g
- Mélange de polydiméthylsiloxanes à greffons 4'-triméthylèneoxy 3-benzylidèncamphre et 4'-oxy 3-benzylidèncamphre, préparé selon la demande EP 0335 777, ayant pour formule : 5 g

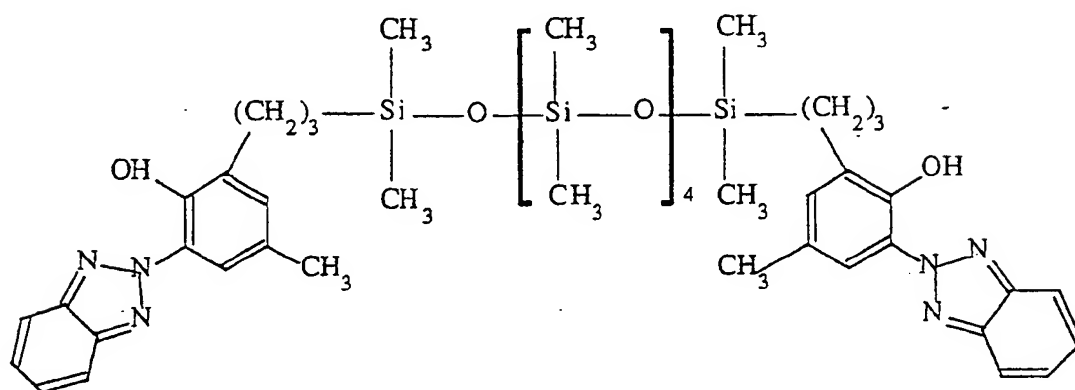


constitué d'environ :

- 55% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 20, $y = 1$ à 4, $z = 0$
 - 5% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 21, $y = 0$, $z = 1$ à 4
 - 40% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 16, $y = 1$ à 3, $z = 1$ à 3,
- BC désignant le radical 3-benzylidèncamphre.

EXEMPLE 5

- Polymère filtre à greffons dérivés de benzotriazole
de l'exemple 3 5 g
- Polydiméthylsiloxane à greffons 2-(3'-triméthylène-
2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole selon
la demande EP 0392 883 5 g

EXEMPLE 6

On prépare une huile solaire de composition suivante :

- | | | |
|----|---|-----------|
| 25 | - Polyacrylamide filtre de l'exemple 1 | 10 g |
| | - Polydiméthylsiloxane filtre de l'exemple 1 | 4 g |
| | - Ester palmitique du 2-éthylhexyl glycérol éther | 36 g |
| | - Conservateurs | qs |
| | - Adipate de diisopropyle | qsp 100 g |

EXEMPLE 7

On prépare une huile solaire de composition suivante :

	- Polyacrylamide filtre de l'exemple 1	10	g
5	- Silicone filtre de l'exemple 4	4	g
	- Ester palmitique du 2-éthylhexylglycéroléther	36	g
	- Conservateurs	qs	
	- Adipate de diisopropyle	qsp	100 g

10

EXEMPLE 8

On prépare un soin protecteur capillaire à rincer de composition suivante :

	- Polyacrylamide filtre de l'exemple 1	1	g
15	- Silicone filtre de l'exemple 4	0,7	g
	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène	2	g
	- Monoéthanolamide de coprah	0,5	g
20	- Gomme de xanthane vendue sous la dénomination "KELTROL T" par la Société KELCO	0,8	g
	- Conservateurs, parfum	qs	
	- HCl	qs	pH=6,5
25	- Eau	qsp	100 g

FEUILLE DE REMPLACEMENT

EXEMPLE 9

On prépare une crème solaire sous forme d'émulsion E/H de composition suivante :

5	- Polyacrylamide filtre de l'exemple 1	3	g
	- Silicone filtre de l'exemple 4	6	g
	- 2-octyl dodécanol-1	10	g
	- Stéarate de magnésium	4	g
	- Lanoline hydrogénée	1	g
10	- Lanoline	4	g
	- Cire d'abeilles	5	g
	- Sesquioléate de sorbitan vendu sous la dénomination "ARLACEL 83" par la Société ICI	4,5	g
15	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol et de stéarate de potassium	1	g
	- Composé de formule ci-dessous préparé selon le brevet français n° 2 281 744	20	g
20	$\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}} - \text{C}_2\text{H}_5$		
	- Huile de vaseline	7	g
	- Parfum, conservateurs	qs	
	- Eau	qsp	100 g

FEUILLE DE REMPLACEMENT

REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique filtrant le rayonnement ultraviolet de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400nm, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un polymère hydrocarboné liposoluble synthétique ou naturel porteur d'au moins un groupement absorbant les ultraviolets et au moins un organopolysiloxane porteur d'au moins un groupe absorbant les ultraviolets, le rapport en poids du polymère filtre à l'organopolysiloxane filtre étant compris entre 0,1 et 5.

2. Composition cosmétique filtrante selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le rapport en poids du polymère filtre à l'organopolysiloxane filtre est compris entre 0,2 et 2,5.

3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les polymères filtres hydrocarbonés liposolubles sont des polymères à structure polyéthylénique éventuellement substituée, de polyéthylèneimine, de chitine et de chitosane, sur lesquels sont greffées des molécules absorbant le rayonnement ultraviolet par l'intermédiaire d'une fonction ester, amide, éther, thioéther, sulfonyle ou acyle.

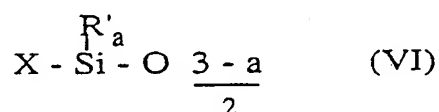
4. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les polymères filtres hydrocarbonés liposolubles sont des polymères résultant de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet portant un groupement insaturé choisi parmi les radicaux allyle, vinyle, acrylamide, méthacrylamide, vinyloxy-carbonylméthyle, acrylamidoalkyle et notamment acrylamidométhyle, méthacrylamidoalkyle, acrylamido(phényl)alkyle, méthacrylamido(phényl)alkyle, acryloxy, acryloxyalkyle et acryloxy-polyoxyéthylène.

5. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les polymères filtres hydrocarbonés liposolubles résultent de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet portant un groupement insaturé avec d'autres monomères insaturés choisis parmi les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique ou leurs esters, l'acrylamide et ses dérivés, le méthacrylamide et ses dérivés, l'acrylonitrile, le méthac-

crylonitrile, le styrène, l' α -méthylstyrène, l'isoprène, le butadiène, l'éthylène, le propylène, les esters vinyliques, les chlorures et fluorures de vinyle, le chlorure de vinylidène, la N-vinylpyrrolidone, la N-méthacryloyl D-glucosamine et les monoesters et diesters des acides maléique et fumarique.

6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que les molécules absorbant le rayonnement ultraviolet sont choisies parmi le benzylidèncamphre, l'isophthalylidèncamphre et le téréphthalylidène camphre éventuellement substitués sur le noyau benzénique, l'acide cinnamique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alcoxy inférieurs et ses esters, l'acide salicylique et ses esters, l'acide benzoïque et ses esters, l'acide p-aminobenzoïque et ses dérivés alkylés sur le groupement amino et leurs esters, les hydroxybenzophénones éventuellement substituées, le dibenzoylméthane éventuellement substitué, le benzotriazole et les 2-arylbenzotriazoles, les 2-arylbenzimidazoles, les 2-arylbenzofurannes, les 2-arylbenzoxazoles, les 2-arylindoles, les mono- ou diphenylcyanoacrylates et les absorbeurs de structure coumarinique.

7. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle contient un organo polysiloxane ou silicone filtre comportant dans sa molécule au moins une unité de formule :



dans laquelle R' désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en C₁-C₃₀, un groupe hydrocarboné halogéné en C₁-C₈ ou un groupe triméthylsilyloxy,

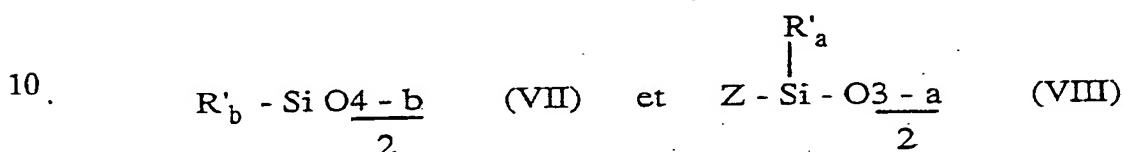
a = 1 ou 2;

X = -A - Y

FEUILLE DE REMPLACEMENT

où A représente un radical divalent hydrocarboné aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfermant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène; Y représente le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet.

- 5 8. Composition cosmétique selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le diorganopolysiloxane comporte en outre des unités ayant pour formules :



15 dans lesquelles R' et a ont les significations indiquées dans la revendication 7; b est un nombre entier égal à 1, 2 ou 3; Z = -O-Y, Y ayant la même signification que dans la revendication 7, au moins 40% en nombre des radicaux R' désignant méthyle.

- 20 9. Composition cosmétique selon la revendication 7 ou 8, caractérisée par le fait que le reste Y d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet est un reste de benzyldène camphre non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆; benzalmalonate de dialkyle en C₁-C₈, non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆; 2-(2'-hydroxy-
25 phényl)benzotriazole non substitué ou portant sur l'un des noyaux aromatiques des substituants alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₂-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino; dibenzoylméthane non substitué ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy; benzophénone non substitué ou portant des substituants
30 alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy; benzoate substitué par des radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₆, amino ou mono ou di(C₁-C₆ alkyl)amino; cinnamate non substitué ou portant des substituants hydroxy, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆, amino ou mono ou di(C₁-C₆) alkylamino; bis- ou tris (phénylacrylate) non substitué ou substitué par
35 des radicaux hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄.

FEUILLE DE REMPLACEMENT

10. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition protectrice de l'épiderme humain sous forme d'huile, de dispersion vésiculaire, d'émulsion, de lotion, de gel, de bâtonnet
5 solide ou sous forme de composition pour aérosol et contient 0,5 à 15% en poids de polymère filtre et silicone filtre par rapport au poids total de la composition.

11. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle constitue une
10 composition antisolaire sous forme d'émulsion, de lotion, d'huile, de dispersion vésiculaire, de gel, de bâtonnet solide ou sous forme de composition pour aérosol, et qu'elle contient outre le polymère filtre et la silicone filtre, d'autres filtres UV-B ou UV-A, la concentration
15 totale en agents filtrants pouvant aller jusqu'à 20% en poids sur la base du poids total de la composition.

12. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, utilisée pour la protection des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisée par le fait qu'elle se présente
20 sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, avant ou après shampooing, avant ou après coloration et décoloration, avant pendant ou après permanente ou défrisage, sous forme de lotion ou gel coiffant ou traitant, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise
25 en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux et contient 0,25 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un polymère filtre et d'au moins une silicone filtre.

13. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle comprend un poly(4'-acrylamidométhyl benzylidène camphre) et un polydiméthyl-
30 siloxane à greffons 4'-triméthylèneoxy-3-benzylidène camphre.

14. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient un poly(3'-acrylamidométhyl-4'-hexyloxybenzylidène camphre) et un polydiméthylsiloxane à greffons 2-(3'-triméthylène-2'-hydroxy-5'-
35 méthyl)phénylbenzotriazole.

15. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient un polymère filtre comportant des motifs 2-(3'-acrylamidométhyl-2'-hydroxy-5'-tert.-octylphényl)benzotriazole et un polydiméthylsiloxane à greffons 2-méthyl 3-(4'-diméthylamino benzoyloxy) propylène.

16. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient un poly (4'-acrylamidométhyl benzylidène camphre) et un mélange de poly diméthylsiloxanes à greffons 4'-triméthylèneoxy-3-benzylidène camphre et 4'-oxy-3-benzylidène camphre.

17. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient un polymère filtre comportant des motifs 2-(3'-acrylamidométhyl-2'-hydroxy-5'-tert.-octylphényl)benzotriazole et un polydiméthylsiloxane à greffons 2-(3'-triméthylène-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole.

18. Procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet des longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, caractérisé par le fait que qu'il consiste à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

FEUILLE DE REMPLACEMENT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/008 20

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵: A 61 K 7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵: A 61 K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 392 882 (LOREAL) 17 October 1990 cited in the application see the whole document	1-18
A	FR, A, 2 601 365 (LOREAL) 15 January 1988 cited in the application *the whole document* & FR-A-2597336	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 January 1993 (08.01.93)

Date of mailing of the international search report

25 January 1993 (25.01.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.


FR 9200820
SA 64126

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 08/01/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-0392882	17-10-90	FR-A-	2642967	17-08-90
		AU-A-	4970090	23-08-90
		CA-A-	2010161	15-08-90
		DE-U-	6900040	03-12-92
		JP-A-	2270816	05-11-90
<hr/>				
FR-A-2601365	15-01-88	FR-A-	2597336	23-10-87
		AU-B-	597022	24-05-90
		AU-A-	6748487	16-07-87
		CA-A-	1292700	03-12-91
		CH-A-	670950	31-07-89
		DE-A-	3700531	16-07-87
		GB-A, B	2185396	22-07-87
		NL-A-	8700039	03-08-87
<hr/>				

EPO FORM P007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB 5 A61K7/42		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	A61K	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ⁹	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
A	EP,A,0 392 882 (LOREAL) 17 Octobre 1990 cité dans la demande voir le document en entier ----	1-18
A	FR,A,2 601 365 (LOREAL) 15 Janvier 1988 cité dans la demande * le document en entier * & FR-A-2597336 -----	1-18
<p>⁹ Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
08 JANVIER 1993	25. 01. 93	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	FISCHER J.P. 	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200820
SA 64126

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 08/01/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0392882	17-10-90	FR-A- 2642967	17-08-90
		AU-A- 4970090	23-08-90
		CA-A- 2010161	15-08-90
		DE-U- 6900040	03-12-92
		JP-A- 2270816	05-11-90
FR-A-2601365	15-01-88	FR-A- 2597336	23-10-87
		AU-B- 597022	24-05-90
		AU-A- 6748487	16-07-87
		CA-A- 1292700	03-12-91
		CH-A- 670950	31-07-89
		DE-A- 3700531	16-07-87
		GB-A, B 2185396	22-07-87
		NL-A- 8700039	03-08-87

EPO FORM P012

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82